

고분자 복합재료용 매트릭스 수지의 발달 및 변화동향

이 재 락 · 박 수 진

1. 서 론

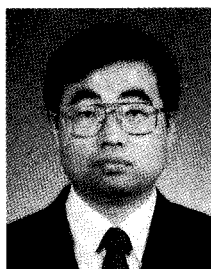
복합재료란 서로 성질이 다른 여러 가지 재료를 섞어서 목적에 유용하게 그 특성을 발현하도록 만든 재료이다. 이러한 복합재료를 가장 쉽게 나타내는 것 중에 하나가 척추동물의 뼈와 근육의 관계에서 찾아 볼 수가 있다. 뼈처럼 단단한 것과 근육처럼 물렁거리는 두 가지의 재료가 조합되어 주요한 생체 골격 구조를 형성하게 되는 것이다. 여기에서 뼈는 매우 단단하지만 충격에 쉽게 부러지는 단점과 근육의 질기지만 강하지 못한 특성이 서로 절묘하게 결합되어 상호 보완 작용을 하고 있는 것을 알 수 있다.

복합재료의 종류를 크게 대별한다면 입자형 충전제로 보강된 입자 보강형 복합재료, 단섬유로 보강된 단섬유 강화 복합재료, 장섬유로 강화된 복합재료로 나눌 수 있다. 이 중에서 입자보강형 고분자 복합재료는 엔지니어링 플라스틱이라는 이름으로 1960년대에서 1980년대까지 많이 알려졌었고, 단섬유 강화 고분자 복합재료는 SMC(sheet molding compound), BMC(bulk molding compound)로 1970년대부터 많이 알려져 있다.

그리고 장섬유로 강화된 고분자 복합재료는 1960년대에 개발되기 시작한, 수지에 함침된 단방향 섬유로 되어 있는 프리프레그(unidirectional prepreg)를 설계에 따라 적층하여 사용하는 것과 1970년대에 개발되기 시작한 보강섬유를 2차원으로 직조하여 수지를 함침시킨 이차원 프리프레그(2-directional prepreg)를 적층하여 사용하는 것과 1980년대에 개발되기 시작한 애초에 보강섬유를 삼

차원으로 직조하여 수지를 함침시켜 구조물을 만드는 삼차원 복합재료로 크게 나눌 수 있다. 이렇게 장섬유로 강화된 고분자 복합재료를 첨단복합재료(advanced composite)라 구별하여 부르기도 한다. 그리고 근래에는 각종 접착제의 눈부신 발달로 허니컴 심재와 각종 프리프레그를 위시한 여러 가지 재료를 한꺼번에 쌓아서 성형하여 완성된 부품을 만드는 일체성형법 등이 각광을 받고 있다.

이러한 다양한 복합재료의 응용을 면밀히 살펴보면, 그 응용 개념은 매우 오래 전부터 있어 왔는데,



이재락

1976 서울대학교 화학공학과(학사)
1979 서울대학교 화학공학과(석사)
1985 프랑스 콩피엔느 기술공과대학교(공학박사)
1985~ 현재 한국화학연구소, 화학소재연구부 책임연구원



박수진

1986 아주대학교 화학공학과(학사)
1989 프랑스 국립과학연구센터(CNRS)(석사)
1992 프랑스 국립과학연구센터(CNRS)(공학박사)
1993 프랑스 국립과학연구센터(CNRS)(Post doc)
1996 삼성전기(주) 기관연구소, 과장
1996~ 현재 한국화학연구소, 화학소재연구부 선임연구원

Development Trend of Matrix Resins in Polymer Composites

한국화학연구소(Jae-Rock Lee and Soo-Jin Park, Advanced Materials division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)

오랫동안 각종 재료의 선택 가능성이 한정되어 있어서 제기능을 발휘하지 못하고 있다가, 1950년대 및 1960년대에 있어서 새로운 재료들의 혁명적인 출현으로 인하여, 매우 다양한 복합재료를 이용한 각종 부품과 대형 제품들이 만들어 지고 있다. 즉 복합재료는 옛날부터의 응용 개념과 새로운 소재의 만남을 통하여 창조된 전통적 신재료라 할 수 있을 것이다. 따라서 상고 시대로부터 고대, 중세 및 근세에 이르는 동안의 역사적인 사실을 통한 복합재료의 발전 과정을 잠시 반추해보는 것도 앞으로의 장기적인 진보를 위하여서는 매우 흥미있는 일이라 할 것이다.

인류가 언제부터 복합재료를 제조하여 사용하였는가에 대해서는 좀 더 많은 고고학적인 발굴과 연구를 필요로 한다. 자연 상태에서 잘 살펴보면 수 많은 재료들이 천연적으로 복합재료로 구성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그 중에서 가장 중요한 것이 목재라고 할 수 있다. 목재는 보강 재료인 셀룰로스와 기지 재료인 리그닌이 절묘하게 결합된 재료로서 아직까지도 항상 복합재료 개발에 있어서 중요한 하나의 지표가 되고 있다. 이러한 목재는 수백-수천만년 전부터 비버가 댐과 집을 짓는데, 그리고 침팬지가 나뭇가지를 도구로서 사용하는 데에서도 알 수 있듯이, 아득한 옛날부터 인류가 사용해온 주요한 재료이다. 그러나 인간들이 지능을 가지고 설계에 의해 복합재료를 만들어 사용한 예로서 최초의 것은, 현재까지 밝혀진 것을 바탕으로 살펴보면, 구석기시대 중말엽인 지금으로부터 약 1만 5천년-1만 7천년 전에 남부 시베리아에 형성된 발견된 집터에서 다량의 맘모스뼈를 벽체용으로 사용한 흔적이 발견된 것이다. 즉 맘모스뼈와 나뭇가지들을 보강재로 하고, 여기에 진흙을 발라서 벽체를 만들었다면, 이는 오늘날의 철근 콘크리트의 구조 개념과 매우 유사한 것임을 알 수 있다.

이러한 딱딱한 보강재를 진흙 등으로 감싸서, 벽체의 구조물을 만드는 것은 나무를 쌓아서 만든 통나무 집이나, 얇은 판재를 지붕에 덮은 너와집의 뒤를 잇는 것으로 추정되는 한국의 초가집 벽을 만드는 데에 있어서 수천년 전부터 응용되어 온 개념이다. 전통적인 초가집의 벽체는 새끼를 꼬아서 지금의 평직 형태로 골격을 만들고, 그 위에 진흙 덩어리를 던져 붙여서 형태를 만든 것이다. 그리고 이러한 기법은 전통적인 기와집의 축조에도 여러 가지로 변형 응용되었다. 일부 서양 학자들은 약 4000년 전에 메소포타미아 지역에서 밀짚을 잘라서 진흙에 섞어 만든

보강형 흙벽돌을 예로 드나, 본인의 생각으로는 그보다 훨씬 전에 한반도와 동북아시아에서 더욱 발전된 형태의 복합재료가 응용되고 있었다고 본다.

짐승 가죽 가장자리에 구멍을 뚫고 가는 가죽끈으로 꿰매서 만든 의복의 제작은 약 3만년 전에 시작되었고, 뼈바늘을 이용한 본격적인 의복용 섬유직조는 약 1만 5천년 전부터 시작되어, 1만년 전-6천년 전에 걸친 방추차의 발명과 5천년-2천년 전에 걸친 베틀을 위시한 직조를 발명, 중세시대에 동양에서 시작된 면화의 재배와 면사의 제조 및 근대에 이르러 양털로 된 섬유의 제조 기술 등의 보급을 통한 장구한 세월에 걸친 다양한 형태의 직조기술로 꾸준히 발전되어 왔다.

그리고 한복에 풀을 먹여 다림질을 하는 것은 옛삼국 시대의 왕릉 부장품으로 다리미가 출토되는 것으로 보아 아주 오랜 역사를 가지는 것임을 알 수 있다. 이렇게 삼베나 모시에 녹말로 된 풀을 먹이는 것은 오늘날의 수지 함침과 같은 개념이고, 더구나 풀을 먹인 다음에 다리미로 열을 가하여 뽐뽐하게 하는 것은 오늘날의 함침된 수지의 경화와 같은 개념이다. 이렇게 발달된 복합재료의 응용 개념은 고대에서 중세에 걸쳐 물소뿔을 위시한 여러 가지 재료를 민어부레풀로 된 접착제로 결합시켜 만든 단궁(短弓)으로서는 세계적으로 가장 사정 거리가 긴 각궁(角弓)의 발달과 가죽과 철릭(아주 얇은 쇠로 된 작은 판), 면포(綿布) 및 머리카락으로 짠 갑옷 받침 등을 위시한 여러 가지 재료를 복합적으로 활용한 가벼우면서도 상대방의 무기에 의한 신체의 손상을 최소화하는 가벼운 전통 갑옷의 탄생을 가능케 하였다.

이러한 전통을 바탕으로 한국은 1970년대와 1980년대의 매우 짧은 기간을 통하여 세계 최대의 복합재료 낚시대 수출국이 될 수 있었고, 그와 더불어 복합재료 관련 제품과 이를 활용한 공업 제품 생산 설비, 자동차, 선박을 위시한 건축재 등의 생산량이 세계적인 신기록을 세우면서 증대하였다. 더불어 한국은 세계 항공기 부품 제조에 있어서 주요한 생산 기지로 부상되고 있다.

근자의 기술개발에 있어서의 투자 미비와 갑자기 밀어닥친 경제적인 어려움과 각종 환경문제에 대한 도전으로 국내 고분자 복합재료 산업은 상당한 어려움을 겪고 있다. 그러나 위기는 하나의 새로운 기회를 잉태케 하는 원동력이 되는 법이므로, 이에 대한 인식과 발상의 전환을 통하여, 새로운 세계적인 조

류에 동참할 때 국내의 고분자 복합재료 관련 산업은 크게 재도약할 것이다.

2. 고분자 복합재료용 매트릭스 수지의 발달 과정

2.1 초기 매트릭스 수지의 발달 과정

현대적인 의미에서의 최초의 고분자 복합재료는 1823년에 Scotland출신인 MacIntosh, Thomas Hancock이 벤젠을 용매로 하여 녹인 천연고무로 직물을 함침시켜 만든 방수복이라 할 수 있다. 최초의 합성 고분자 재료는 1872년 A. von Baeyer에 의해 합성된 페놀 수지이다. 이 수지는 오랜 동안 공업적으로 실용화되지 못하고 있다가, 1907년 Leo H. Baekeland에 의해 경제적인 페놀 수지의 제법이 개발되어 특허화되고, 1910년에 이르러 베를린 근교의 Erkner에 있는 Rutgerswerke AG사에 의해 최초로 공업적인 생산이 이루어졌다. 이것은 최초의 공업적으로 생산 응용된 인공 고분자 재료인 동시에 최초의 복합재료 함침용 매트릭스 수지이다.

페놀수지는 좀 더 정확하게 말한다면 phenol-formaldehyde 수지라 할 수 있다. 그리고 크게 두 종류로 대별되는데 액상 및 고상 형태의 resole 타입과 주로 고상의 novolac타입으로 나뉜다. Resole 타입은 주로 강산촉매에 의한 반응으로 고온에서 경화가 촉진되고, novolac 타입은 5-15%의 hexamethylenetetramine을 cross-linking agent로 사용한다. 페놀수지는 코팅재, 접착제, 발포체의 제조, 물당 컵 파운드, 내마찰재, hollow sphere, 에폭시 수지의 경화제 등의 다양한 용도로 응용되고 있다. 페놀수지에는 자연적으로 생산되는 cashnut shell liquid (CNSL)가 주요한 특성개질제로 적용되고 있다. 즉 천연적으로 생산되는 재료와 인공적인 재료의 조화에 의한 특성 변화를 나타낼 수 있는 폭넓은 가능성을 가진 수지 시스템이다. 그리고 페놀수지는 특이하게도 그 자체로서 불연성섬유를 만들어 사용할 수 있는데, 이러한 섬유를 novoloid fiber라고 하며 Kynol이라는 상품명으로 시판되고 있다. Kynol은 그 자체를 주로 직조하여 쓰이기도 하지만, 탄소섬유의 프리커서로 사용되기도 한다.

페놀수지는 개발 초기 단계에서는 종이에 함침한 허니컴의 형태로 가구제조에 쓰였다. 그 후에 나무용 접착제, 각종 코팅재료 및 라미네이트용 함침재료로서의 중요성을 더해 왔다. 그러나 페놀수지는

중합 경화 과정에서 물을 발생시키기 때문에 강도 저하와 이를 막기 위해서 고압에서 성형해야 하는 단점이 대두되었다. 이로 인하여 1960년대 이후로 에폭시를 위시한 다른 다양한 수지의 개발에 따라 그 수요가 크게 증가하지 못하게 되었다. 그러나 1990년대 이후로 화재(및 재난)에 대한 안전성이 강조되면서 페놀수지에 대한 수요가 크게 증대되었다. 페놀수지는 불에 잘타지 아니하고, 수용성이 가능하며, 설사 화염에 노출되는 경우에도 유독가스를 배출하지 않기 때문에, 최근 들어서 새로이 개질된 저압 성형용 타입의 수지(시스템) 개발에 힘입어, 건축재용 및 지하철의 내부구조재 등으로 새로이 각광을 받고 있다.

19세기 후반의 눈부신 공업화학의 발달로 공업적으로 새로운 여러 가지 새로운 물질의 합성이 가능하게 되었다. 이를 바탕으로 1920년대와 1930년대에 한층 진보된 화학공업의 발달로 1940년대 이후 1960년대에 이르는 폭발적인 재료 혁명의 바탕이 마련된 것이다.

2.2 고분자 복합재료 발달의 기폭제

고분자 복합재료의 발달 초기에 가장 큰 영향을 준 것은 항공기의 발달을 들 수 있다. 이를 잠시 살펴보면 20세기 초에는 미국의 라이트 형제가 나무로 된 비행기를 최초로 이륙시켜 활공하는데 성공한 이래, 세계 1차대전을 통하여 비행기가 매우 훌륭한 무기가 될 수 있음이 판명되었다. 세계 2차대전을 통하여 비행기가 주요 무기 체계로 부상됨에 따라 비행기의 성능향상에 미국, 독일, 영국, 일본 등 전쟁 수행 국가들은 전 국가적인 역량을 결집하였다. 그 결과 알루미늄 합금으로 된 동체를 갖는 비행기가 그 당시에 가장 성능이 우수한 것으로 판명되어, 그 이전의 나무와 형철로 된 구형 천연 복합재료로 된 항공기는 사라지게 되었다. 그러다가 1950년대에 촉발된 미국과 소련의 군비경쟁 및 우주개발경쟁의 결과 금속 등의 단일재료로만 만들어진 비행체의 여러 가지 한계성이 노출되기 시작하였다.

지금으로부터 약 3000년 전에 이집트에서 장식용으로 쓰여지던 유리섬유의 인공적인 방사가 1950년대 말에 그 경제성과 유용성을 확보하여 1960년대에 들어서 보편화되면서 복합재료의 발전은 새로운 전기를 맞이하게 된다. 즉 비교적 저렴한 가격에 강도가 크고 매우 가는 보강섬유를 자유로이 공급받을 수 있게 된 것이다. 특히 유리섬유는 다른 첨단섬유에 비하여 비교적 변형에 잘 견디는 특성이 있으며

가격이 매우 저렴하므로 이를 이용하여 자유로운 직조가 가능하다. 따라서 각종 구조용 재료를 제조하는데 있어서 여러 가지 장점이 있다. 새로운 보강섬유의 등장은 그때까지 개발된 모든 고분자 소재를 매트릭스로 활용하여 복합재료를 만드는 일에 기폭제가 되었다. 그리고 에디슨에 의해 19세기말에 최초로 발명된 탄소섬유가 1960년대 후반에 공업적으로 생산되면서, 이를 이용한 고분자 복합재료의 개발이 활기를 띄게 되었다. 이는 그 당시에 빈발한 항공기 사고가 금속재료의 피로 현상에 따른 크랙의 전파로 인한 것이 발견되면서, 항공기 전체에 치명적인 손상을 초래하는 단일 크랙의 빠른 전파가 요구되지 않는 고분자 복합재료의 항공재료로서의 응용 가능성이 커지고, 이는 탄소섬유를 보강섬유로 사용할 때 그 비강도가 강철보다 뛰어나다는 결과에 힘입어 더욱 박차를 가하게 되었다.

그리고 1960년대 들어서 추진된 아폴로 계획을 위시한 우주개발과제 및 대륙간 탄도탄을 비롯한 각종 미사일의 개발, 군용 항공기의 고성능화 및 인공위성의 개발 등에는 더욱 고내열성을 가지는 새로운 매트릭스수지의 개발이 요구되었다.

이러한 고분자 매트릭스재료는 크게 두 가지로 분류된다. 즉 열경화성(thermosetting)과 열가소성(thermoplastic) 수지인데, 열경화성 수지는 열을 가하거나 반응시간이 경과되어 고체화되는 경화과정을 거친 다음에는 열을 가해도 항상 고체인 상태로 유지되며 액체로 돌아가지 않는 것이다. 그 반면 열가소성 수지는 성형하여 고체가 된 다음에도 다시 용점 이상으로 열을 가하여 온도를 높이면 액상으로 돌아가는 것이다. 따라서 이 두 가지 재료는 그 응용 분야 및 사용 후 재활용 면에 있어서 커다란 차이를 나타내게 된다.

그러나 현재까지 거의 대부분의 고분자 복합재료의 매트릭스 수지로는 열경화성 수지가 이용되어 왔다. 그 이유는 열가소성 수지의 초기 점도가 매우 낮기 때문에 보강섬유에 대한 함침이 용이하여, 성형이 비교적 간단하고, 열에 의한 변형이 비교적 작기 때문에 내 크립성을 요구하는 많은 구조체에 대한 응용에 매우 적합하기 때문이다. 그러나 장기간 사용할 때에 발생하는 수분흡수에 의한 문제와 폐기물의 재활용이 거의 불가능하다는 점이 앞으로 해결해야 할 과제이다.

또한, 열가소성 수지는 가공 온도가 매우 높고, 가공 온도에서의 용융수지점도가 열경화성 수지에 비

하여 비교가 되지 않을 정도로 높기 때문에 고가의 성형기기가 필요하며, 함침율이 낮아서 기포가 발생하기 쉬운 치명적인 결함을 가지고 있으며, 온도 변화에 따른 치수안전성이 매우 나쁘고, 내크립성이 매우 약하기 때문에 큰 하중을 지탱하는 주요 구조재료에의 응용은 매우 어렵다. 그러나 열경화성 수지에 비하여 열가소성 수지는 일반적으로 내충격강도가 수배에서 수십배가 강하며, 대부분 장기 사용시의 수분 흡수가 거의 없고, 사용 후의 리사이클링이 가능한 장점 때문에 자동차 부품을 포함한 일부 분야에서는 그 용도가 점차 증대되고 있다.

3. 고분자 복합재료용 주요 수지에 대한 개괄

3.1 열경화성 수지 시스템

3.1.1 페놀수지

복합재료 매트릭스 응용 초기에는 주로 예전에 개발되었던 페놀수지가 응용되었다. 처음에는 유리섬유와 결합되어 주로 단열재 및 보온재 등에 응용되었으나, 유리섬유를 함침한 프리프레그 형태로 응용되면서 초기에는 낚싯대 등에 응용되었고, 차차 항공기 내장재료로의 응용 가능성이 검토되었다. 1960년대 이후로 전기, 전자 산업의 발달로 처음에는 절연용 판상재료로 이용되었으며 나중에는 PCB (printed circuit board) 등에 많이 이용되었다. 1980년대 이후로는 최종 경화 물성과 내열성 및 기계적 특성이 우수한 에폭시수지에 그 자리를 내어주었다가, 1990년대 후반에 들어서, 수용성 타입의 개량 및 새로운 특성을 보강하여 그 위치의 일부를 탈환해 가고 있는 중이다. 페놀수지의 응용에 있어서 가장 중요한 분야는 wood working industry, thermal insulation, molding compound이고, 전체 소량의 75% 정도가 여기에 주로 사용된다.

페놀수지는 phenol과 form aldehyde의 반응을 통하여 생산된다. 페놀수지는 크게 두 종류로 대표되는데 resole 수지와 novolac 수지를 들 수 있다. 다음 표 1에 resole 수지의 특성을 예시하였다.

주로 액상으로 된 resole 수지는 강한 산촉매를 이용하여 고온에서 경화시킨다. 그 반면 주로 고상으로 된 novolac 수지는 5-15%의 hexamethylenetetramine을 cross-linking agent로 사용하여 경화시킨다. 표 2에 hexamethylenetetramine의 물성을 제시하였다.

표 1. Properties of Resole Resins

Property	Catalyst	
	NaOH	Hexa
Concentration, pph	3	10
Formaldehyde-phenol ratio	2.0	1.5
Water solubility, % gpc analysis	100	Swells
Phenol, %	6	8
M_n	280	900
M_w	500	3000
T_g , °C	35	47
Gel time, s	65	110

표 2. Physical Properties of Hexamethylenetetramine

Molecular weight	140.2
Specific weight g/cm ³	1.39
Behavior when heated	Sublimation at 270-280 °C
Solubility in 100 g H ₂ O/20 °C	87.4 g
Solubility in 100 g H ₂ O/60 °C	84.4 g

일반적으로 페놀 제품은 약 50여가지에 이르는 매우 다양한 물질이 그 속에 함유되어 있기 때문에 그 경화반응 등을 정확히 규명하기가 매우 어렵다. 페놀수지의 용도로는 coatings, dispersions, adhesives, carbonless copy paper, molding compounds, abrasives, friction materials, foundry resins, laminates, air and oil filters, battery separators, wood bonding, fiber bonding, composites, carbon/carbon composites, reaction injection molding, foam, hollow spheres, fibers(novoloid fiber known as Kynol) 등이 있다.

3.1.2 에폭시수지

에폭시수지는 탄소원자 두개가 산소원자 하나와 서로 환을 이루어 생성된 epoxy, epoxide, oxirane, ethoxyline group으로 명명되는 three membered ring을 함유하는 수지이다. 이 에폭시 링이 수 많은 화합물과 반응할 수 있는 가능성을 지닌 것이 에폭시 시스템의 풍부한 다양성의 근원이 된다. 상업적인 에폭시수지는 aliphatic, cycloaliphatic, 및 aromatic backbone 등을 포함하고 있다.

1938년에 최초로 합성되어, 1946년에 공업적인 생산이 개시되고, 1950년대와 1960년대에 있어서 그 용도와 수요가 크게 증가한 에폭시 수지가 가격 대비 성능의 관점에서 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로 가장 적절한 것으로 판명되어, 현재 잠섬유 보강 우주 항공용 고성능 복합재료의 경우에 매트릭스 수지 수요의 80% 정도를 차지하고 있다. 에폭시

수지의 큰 장점으로서 아래와 같은 대표적인 여러 가지가 있다.

첫째로 매우 다양한 종류의 충전제, 보강섬유 및 기타 접촉 재료에 아주 좋은 접착성을 나타낸다는 점이다.

둘째로 생산되는 에폭시수지의 종류가 매우 다양하다는 것이다. 공업적으로 생산되는 주요 에폭시수지는 약 20여 종이다. 그리고 경화제로서 개발되어 있는 것은 약 500여 종류이고, 점도저하를 통하여 가공성을 높이면서 물성을 변화시키는데 필요한 주요 반응성 희석제로 사용되는 것도 30-40종류를 헤아린다. 그리고 여기에 덧붙여 반응 속도를 조절할 수 있는 촉매 시스템이 상업적으로 사용되는 주요한 것만 해도 수십 종에 달하고, 필요에 따라서 그 특성을 제어하는 촉매의 개발이 비교적 용이하다. 따라서 에폭시수지는 상온 경화형(RT~80 °C), 중온 경화형(120~150 °C), 고온 경화형(180~240 °C)으로 대별되며, 매우 다양한 요구 특성을 소화해 낼 수 있는 변수들을 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

셋째로 에폭시수지 시스템의 가장 큰 장점은 에폭시수지와 경화제의 반응에 있어서 물이나 휘발성인 부산물을 발생시키지 않는 것이다. 이러한 특성은 고강도의 신뢰성이 높은 구조물의 성형 제조에 있어서 매우 필수 불가결한 요소이다. 이러한 특성은 페놀수지나 불포화 폴리에스테르 수지와 비교하여 볼 때, 경화반응과정을 통하여 나타나는 수축률이 낮은 것으로 발현된다. 이리하여 향상된 치수 안정성은 고성능 구조재료의 제조에 있어서 특히 강점이 되고 있다.

넷째로 경화된 에폭시수지는 화학 용제 및 부식성 화합물에 대한 저항성이 클 뿐아니라 우수한 전기 절연성을 가지고 있다.

기존 에폭시수지 시스템의 단점은 장기간에 수분 흡수가 이루어지는 경우에 상당한 물성 저하를 초래할 수 있고, 경화 반응이 비교적 느리며, 열변형 온도가 크게 높지 못한 것이다. 그리고 착화시 많은 매연을 발생하고, 고온 산화 분위기 하에서의 열안정성이 낮고, 이로 인한 물성 저하가 두드러지는 단점이 있다. 또한 가장 중요한 경화제로는 아민 경화제와 산무수물 경화제를 들 수 있는데, 비교적 낮은 온도에서 쉽게 반응이 유발되는 아민 경화제는 주로 고강도용으로 많이 사용되고, 고온에서 촉매를 사용하여야 반응이 진행되고, 기계적 물성은 비교적 낮

으나 흡습저항성이 뛰어나고, 전기 절연성이 우수한 산무수물 경화제는 주로 전기재료 쪽에 많이 응용되고 있다. 범용 및 고강도용으로 많이 쓰이는 아민 경화제의 경우 그 인체에 대한 독성으로 인하여, 앞으로 이를 대체할 보다 안전하고 저가의 범용성 고강도형 경화제의 개발이 요구된다.

에폭시수지는 가장 용도가 큰 것은 페인트를 위시한 코팅용소재의 기본재료, 봉지용 재료, 틀링 및 몰딩용 재료 그리고 접착제로도 다량 사용되고 있다. 한국에서의 연간 생산량은 약 7만톤 정도로 추정되나 그 성장성이 매우 크다. 이웃 일본의 경우도 연간 20만톤 정도를 생산하고 있는데 앞으로 증설이 예견된다. 그러나 국내에서 생산되는 에폭시수지는 그 종류가 제한되어 있고, 경화제 및 촉매는 아주 기본적인 것을 제외하고는 거의 수입에 의존하고 있으므로, 앞으로 많은 연구 개발이 필요한 분야라 하겠다.

에폭시수지는 2관능성, 3관능성, 4관능성 수지로 나눌 수 있다. 2관능성 수지로서는 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA), diglycidyl ether of bisphenol F(DGEBF) 등이 가장 대표적이며, polyglycidyl ether of phenol-formaldehyde novolac, polyglycidyl ether of *o*-cresol-formaldehyde novolac 등이 있다. 3관능성 에폭시수지로는 triglycidyl *p*-aminophenol, 4관능성 에폭시수지로는 *N,N,N',N'*-tetraglycidyl methylenedianiline 등이 있다.

에폭시수지의 경화제로 가장 많이 쓰이는 아민제로는 상온경화형으로 diethylenetriamine(ETA), triethylenetetramine(TETA) 등을 들 수 있다. 중온 경화형으로는 diethylaminepropylamine(DEAPA), tetraethylenepentamine, aliphatic polyether triamine(APTA), dicyandiamide(DICY), 4,4'-methylenedianiline(MDA), *m*-phenylnediamine(MPDA) 등을 들 수 있다. 고온 경화형으로는 2,6-diaminopyridine(DAP), 4,4'-diaminodiphenylsulfone(DDS) 등을 들 수 있다.

산무수물류 경화제로는 phthalic anhydride(PA), hexahydrophthalic anhydride(HHPA), nadic methyl anhydride(NMA), dodecenyl succinic anhydride(DDSA), chlorendic anhydride(CA), trimellitic anhydride(TMA), maleic anhydride(MA), succinic anhydride(SA), methyltetrahydrophthalic anhydride, 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylic

dianhydride(BTDA) 등이 있다.

경화촉진제로 사용되는 것은 2,4,6-tri(dimethylaminomethyl)phenol(known as DMP-30), benzyl-dimethylamine(BDMA), 2-ethyl-4-methylidazole(EMI), boron trifluoride-monoethylene amine(BF₃MEA), stannous octoate 등이 있다.

반응성 희석제로서는 butyl glycidyl ether, heptyl glycidyl ether, octyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, *p*-*t*-butyl phenyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether(PGE), cresyl glycidyl ether, diglycidyl ether of 1,4-butanediol(BDE), diglycidyl ether of neopentyl glycol, diglycidyl ether of polypropylene glycol, vinyl cyclohexene dioxide, diglycidyl ether of resorcinol, diglycidyl ether of polypropylene glycol, diglycidyl ester of linoleic acid dimer 등이 있다.

에폭시수지는 경화 반응시 발열량이 비교적 크므로, 두꺼운 복합재료로 성형할 때에는 세심한 주의를 요한다. 그리고 경화 반응은 비교적 느리게 일어나기 때문에, 경험적으로 볼 때 상온 경화형은 초기 경화 시 약 75-85%, 중온 경화형은 약 85-90%, 고온 경화형은 90-95% 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다. 따라서 상온 경화형은 시간이 경과하면서 후경화가 수 개월 내지 수년간에 걸쳐 진행되고, 중온 및 고온 경화형은 좀 더 완벽한 경화를 위해 경화 온도보다 20-50℃ 높은 온도에서 post-curing을 하여 물성 증진과 균일성 유지를 도모하고 있다.

3.1.3 불포화 폴리에스터 수지

최근에는 값싼 유리섬유를 수지에 함침하여, 각종 건축용 구조물 및 부품 등에 사용할 수 있는 내열성이 비교적 낮은 반면, 가격이 저렴하고 공업적으로 쉽게 생산될 수 있는 각종 매트릭스 수지의 개발이 요구되어져 왔다.

특히, 불포화 폴리에스터 수지는 reactive polymer와 reactive monomer의 조합으로 원하는 매트릭스의 물성을 발현시킨다. 이러한 최초의 조합 아이디어는 1930년대에 Carleton Ellis에 의해 발견되어, 1936년 첫 번째 특허가 출원되었고, 1941년 특허가 등록되었다. 1940년과 1950년에 걸쳐서 공업적으로 개발된 불포화 폴리에스터 수지는 손쉽고 빠른 상온 경화의 특성, 낮은 점도, 뛰어난 가격경쟁력 및 품질의 다양성으로 인하여 유리섬유 등과 결합하여 가장 비중이 큰 중요한 매트릭스수지로 자리잡고 있다.

표 3. Effect of Variation in Catalyst Concentration on Gel Time and Peak Exotherm Temperature of a General Purpose Polyester Resin for Several Catalyst-Accelerator Combination

Catalyst	%	Accelerator	Gel Time(min) at 30 °C (86 °F)	Peak Exotherm Temp. at Room Temp. (75° F = 24 °C)	
				°F	°C
Benzoyl peroxide	2.0	0.2%DMA	4.5	330	166
	1.0		7.5	305	152
	0.5		12.0	275	135
	0.25		21.0	215	102
	0.20		25.5	200	93
	0.15		34.0	-	-
Benzoyl peroxide	2.0	0.1%DMT	3.0	340	171
	1.0		4.0	315	157
	0.5		6.5	285	141
	0.25		10.5	260	127
	0.20		12.0	230	110
	0.10		19.5	175	79
Acetyl peroxide	2.0	0.4%DMT	9.0	300	149
	1.0		13.0	270	132
	0.5		20.0	250	121
	0.2		35.0	-	-
Methyl ethyl ketone peroxide	2.0	0.4%CO ₂	6.5	285	141
	1.0		7.5	165	74
	0.5		14.0	115	46
	0.4		22.0	95	35
	0.3		>80	-	-

불포화 폴리에스터 수지는 상온에서 매우 안정된 액상수지로서 수개월 또는 수년간 안정하게 보관될 수 있다. 그러다가 peroxide촉매를 첨가하면 수분내에 반응이 격렬하게 진행된다. 경화 반응은 double bond를 single bond로 전환시키는 단순 부가반응 (addition reaction)으로 반응 부산물이 생성되지 않는다. Styrene은 가장 일반적으로 사용되는 반응성 희석제로, 이것은 폴리에스터 사슬의 이중결합과 반응하여 강한 삼차원의 망목구조를 형성한다. 일반적인 경화반응을 통하여 약 90% 정도의 이중결합이 단일결합으로 전환됨을 알 수 있다.

불포화 폴리에스터의 대표적인 종류로서 general-purpose polyester resins, flexible polyester resins, resilient polyester resins, low-shrinkage(Low-profile) polyester resins, weather-resistant polyester resins, chemical-resistant polyester resins, fire-resistant polyester resins 등이 있다. General-purpose polyester resins는 주로 phthalic anhydride와 maleic anhydride의 불렌드를 propylene glycol로 esterification한 것에 기초를 두고 있다.

이 경우에 phthalic/maleic의 몰비는 2:1-1:2 사이이다. 얻어진 polyester alkyd는 styrene과 2:1로 혼합되어 경화 하게 된다.

불포화 폴리에스터 수지 시스템에 있어서 주요한 촉매와 촉진제, 그리고 이에 대한 응용을 표 3에 제시하였다.

그동안 국내에서도 아파트의 물탱크, 각종 공업용 및 건축용 구조재, SMC(sheet molding compound) 및 BMC(bulk molding compound) 등에 많이 활용되어 왔다. 그리하여 국내 생산량이 연간 20만톤을 상회하는 중요한 수지이나, 근래에 수요 감소를 위시한 여러 가지 어려움을 겪고 있다. 그 이유는 환경 규제로 인하여 styrene 단량체를 점도 조절용 희석제로 계속 사용되는 것이 앞으로 많은 문제점을 초래하게 될 것이다. 또한 리사이클링 문제의 해결이 중요한 과제가 되고 있다.

3.1.4 비닐에스터 수지

비닐에스터 수지는 acrylate나 methacrylate로 termination되는 polymer backbone을 갖는 수지로 구성되어 있다. 비닐에스터 수지의 근간은 에폭시

수지, 폴리에스터수지, 우레탄수지 등으로부터 유도될 수가 있다. 이중에서 가장 상업적으로 중요한 것은 에폭시수지로부터 유도된 것이다. 비닐에스터 수지가 실험실적으로 제조된 것은 1950년대이지만 상업적으로 생산된 것은 1965년이다. 비닐에스터의 여러 가지 특징은 에폭시수지와 불포화 폴리에스터 수지의 중간적인 성질을 갖는다고 볼 수 있다.

비닐에스터 수지의 가장 큰 특징은 산과 염기, 그리고 각종 용제에 대해 매우 넓은 온도범위 하에서 resin casting이나 glass laminate의 형태 모두에서 매우 뛰어난 저항성을 발휘하는 것이다. 따라서 주로 chemical resistant FRP equipment(pipe, ducts, scrubbers, flue stacks and storage tank)에 국내에서 만도 연간 수만 톤이 사용되는 주요한 수지이다.

3.1.5 폴리부타디엔 수지

폴리부타디엔 수지는 1955년에 도입되기 시작하였고, 1968년부터 본격적으로 상업화되기 시작하였다. 이 수지는 탄화수소의 농도가 매우 큰 열경화성 수지로서 전기적 특성 및 화학 물질에 대한 저항성이 매우 우수하다. 그리고 열변형 온도가 매우 높으며, 흡습성이 매우 낮고, peroxide catalyst에 의해서 쉽게 경화되는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인하여 프리프레그의 제조와 wet lay-up laminating에 응용되고 있다. 그리고 다양한 폴리부타디엔 derivative들이 resin modifiers, coatings, adhesives, potting compounds 등에 응용되고 있다.

그러나 상온에서의 기계적 강도가 에폭시수지 등에 의해 낮고, 고온에서의 기계적 특성 등은 폴리이미드 수지에 뒤지는 문제점 등이 있다. 그리고 wet lay-up에서 heptane을 용제로 한 형태로 사용되는 것이 더 넓은 응용을 가로막는 요인이 될 수 있다.

3.1.6 폴리이미드계 고내열 수지

우주, 항공재료 분야에서의 고내열성에 대한 요구

가 강조되고 전자산업의 발달 등으로 고내열 packaging에 대한 수요가 커지면서 유리전이 온도가 316 °C 이상되는 aromatic/heterocyclic polymer의 개발이 1970년대에서 1990년대 중반까지 한동안 매우 각광을 받게 되었다. 이리하여 개발된 폴리이미드 수지는 크게 condensation type과 addition type의 두 가지로 나뉘게 된다. Condensation type은 주로 *N*-methylpyrrolidone(NMP)을 용제로 사용하여 프리프레그를 제조하여 사용하였다. 이 경우에 복합재료 제조 시에 약 10% 이상의 void가 발생하므로 sound suppressant panels in turbofan engines나 radome의 제조 등의 특수 용도로만 주로 사용되었다.

부가반응형 폴리이미드 수지로는 bismaleimide 수지와 PMR-15를 들 수 있다. Bismaleimide 수지는 초기에는 많은 관심을 불러 모았으나 내열 온도가 비교적 낮고, 가공성이 매우 떨어지며, 흡습성이 너무 큰 관계로 1990년대에 들어오면서 구조 재료 용으로는 그 사용 범위가 크게 축소되어 가는 중이다. 부가반응형 폴리이미드 중에서 가장 성공적인 것으로 꼽히는 것은 PMR-15인데 표 4에 제시된 것과 같은 성공적인 응용 사례들을 여러 가지 만드는데 성공하였다.

그러나 이 시스템은 합성이 비교적 까다로우며, 합성 과정과 응용에서의 발암성 문제를 위시한 환경문제, 그리고 성형시 수습 기압의 고압과 300-350 °C의 고온을 필요로 하기 때문에 대형 구조물을 쉽게 제작하기 어렵다. 그리고 제작된 구조물의 공극률이 2%를 상회하기 때문에 점차 그 응용도가 축소되고 있는 상황이다. 이를 극복하기 위한 새로운 형태의 개량형들이 간혹 보고되기는 하나 경제성 및 성능과의 관계에 있어서 큰 진전은 이루지 못하고 있는 상태이다.

표 4. Application of PMR Technology

Component	Agency	Contractor
JT8D reverser stang fairing	MASE-LeRC	McDonnell-Douglas
F404 duct	NACA-LeRC/Navy	General Electric
Ion engine beam shield	NASA-LeRC	Hughes
Utility Missile	DOD	Boeing
AEDC supersonic wind tunnel compressor blades	Air Force	Hamilton Standard
QCSEE inner cowl	NASA-LeRC	General Electric
Shuttle orbiter aft body flap	NASA-LaRC	Boeing
Pratt & Whitney F-100 augmentor duct	Air Force	Composites Horizons
Tokamak dielectric insulation	DOE	Grumman

근래에는 cyanate-ester계 수지가 폴리이미드계 수지의 영역을 크게 잠식하고, 한편으로는 고내열성이 크게 보강된 에폭시시스템에 의해 그 용도가 점차 축소되고 있다. 이 중에서 cyanate-ester수지는 인공위성 부품을 위시한 우주공간 부품에의 응용성이 점차 증가하고 있고, 차세대 printed circuit board에는 BT resin의 응용 가능성이 점차 확대되고 있다.

4. 열가소성 수지

열가소성 수지는 열경화성 수지에 비하여 보관 안전성 및 내습성과 내충격 강도가 매우 뛰어나다. 그리고 무엇보다도 큰 장점은 용융해서 재사용이 가능한 장점이 recycling에 있어서 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 그러나 복합재료 성형시에 용융된 열가소성 수지의 점도가 열경화성 수지에 비해서는 비교가 되지 않을 정도로 높기 때문에 일부 특수한 경우를 제외하고는 대형 구조물을 만들기가 매우 어렵다. 따라서 아직까지는 보조적인 재료에 머물고 있다.

4.1 범용 열가소성 수지

범용 열가소성 수지의 복합재료의 응용을 크게 촉진하게 된 것은 무게 감량에 의한 공해 물질 배출을 위한 자동차에 대한 플라스틱 사용량의 증대와 이에 수반된 recycling 문제이다.

이를 가능케 한 것은 reinforced thermoplastic sheet를 stamping이나 thermoforming 등의 방법을 통하여 빠른 속도로 크고, 작은 부품으로 성형할

수 있는 기술의 개발이다. 또한 섬유로 보강된 foam material의 보편화와 thermoplastic prepreg를 사용한 filament winding기술의 개발도 이에 대한 가능성을 높여준 것이다. 범용 열가소성 수지의 응용은 주로 유리섬유와 밀접하게 연관되어 있고, 가공 온도가 매우 중요한 관건이다. 표 5에 범용 열가소성 수지의 일반 가공 온도와 유리섬유를 첨가하였을 때의 가공 온도와의 차이를 제시하였다.

4.2 특수용도 열가소성 수지

비교적 고온에서 사용될 수 있는 고내열 열가소성 수지로는 전자 재료용 고내열 부품 등으로 쓰이는 polyetherimide와 고내충격을 요하는 수송기의 바닥 재료 등에 쓰이는 poly-ether-ether ketone와 그 변종들 그리고 polyethersulfone, 국내에서도 생산되고 있는 polyphenylenesulfide 등이 있다. 이들은 워낙 단가가 비싸기 때문에 크게 용도가 증대되고 있지는 못한 실정이다. 그리고 고내열 구조재료로서는 치명적인 고온에서의 내크립성이 거의 없다는 것이 구조재료로서의 본격적인 응용을 가로막고 있다.

5. 고무계 수지

합성고무를 이용해서 만든 자동차와 항공기 등의 타이어 재료는 일반적으로 구조용 복합재료로 분류하는 경우는 매우 희소하다. 그러나 타이어 재료는 매트릭스가 합성고무이고 충전제는 카본블랙이며 보강섬유로는 케블라섬유, 강철섬유, 폴리에스터 섬유 등을 사용하는 전형적인 복합재료이다. 따라서 지난

표 5. Processing Temperature of Several Filled and Unfilled Thermoplastics

Base Resin	Processing Temperature, °C (°F)	
	Unfilled	Fiber glass filled
ABS	200-260(392-500)	260-280(500-536)
Acetal	175-200(347-392)	200-230(392-446)
Nylon 66	250-290(482-554)	260-305(500-581)
Nylon 6	215-260(419-500)	215-280(419-536)
Nylon 612	230-290(446-554)	280-305(536-581)
Nylon 12	175-180(347-356)	175-180(347-356)
Polyphenylene oxide	275-305(527-581)	300-325(572-617)
Polycarbonate	260-315(500-599)	280-345(536-653)
Polyethersulfone	-	360(680)
Polyethylene(high density)	215-230(419-446)	230-250(446-482)
Polypropylene	175-230(347-446)	240-260(464-500)
Polystyrene(GP)	200-235(392-455)	240-280(464-536)
SAN	-	260-280(500-536)

60년간 거의 별개로 진행되어 온 타이어 재료개발과 응용에서의 많은 문제점과 기존의 구조용 복합재료를 응용개발해 온 경험과 문제점을 접목한다면 좀 더 새로운 복합재료의 출현을 기대해 볼 수 있을 것이다.

6. 열경화성 수지의 특성 향상 추이

열경화성 수지는 기계적 강도와 내충격 강도가 매우 약하다. 따라서 이를 보완하기 위하여 지난 1970년대와 1980년대 및 1990년대 중반까지 특수 고무계통의 반응성 화합물과 열가소성 수지를 미세하게 분산하여, 열경화성 수지 시스템의 기계적 강도와 내충격 강도의 증진에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어져 왔다. 그 결과 어느 정도의 성과는 이룩하였으나 크게 기대를 충족시킬 수 있는 수준에는 도달하지 못하였다. 좀 더 근본적인 새로운 시스템의 개발이 요구되고 있는 상황이다.

그리고 용제를 사용하는 경우에는 물을 사용하는 수용성 타입의 개발이 추진 중이나 내열성과 기계적인 특성 등에 아직도 해결해야 될 문제가 많이 남아 있다. 또한 경화가 끝난 다음의 고분자 복합재료에서의 열경화성 수지의 분리 및 회수에 대한 연구가 극히 초보적인 단계에서 부분적으로 진행되고 있다. 그러나 이러한 과정이 더욱 큰 부수적인 환경 공해를 유발할 확률이 높으므로 앞으로 이를 개선할 새로운 기술개발이 이루어져야 할 것이다.

7. 새로운 개발 동향과 과제

현재의 일반적인 첨단 고분자 복합재료의 원가 구성을 살펴보면 보강섬유가 10% 정도, 매트릭스 수지가 4-5%, 프리프레그 등의 중간 제품화에 드는 비용이 약 10% 정도이고 제조공정 비용이 75% 정도를 차지하고 있다. 따라서 복합재료의 경제성을 높이는 과정에서 가장 주안점을 두어야 할 사항은 매트릭스 시스템을 개량하여 제조공정 비용을 획기적으로 줄이는 것이다.

즉 예를 든다면 잠재성 촉매 시스템을 개발하여, 경화 시간을 크게 단축시킨다거나, 값비싼 몰드가 필요 없는 광경화 시스템을 개발한다거나, 두꺼운 복합재료를 쉽게 제조할 수 있는 X-ray 경화형 매트릭스를

만든다거나, electron beam에 의해 상온과 같은 낮은 온도에서 경화시키는 기술 등을 들 수 있다.

이러한 기술들은 현재 열경화에 의존해서 만들고 있는 대형 구조물을 더욱 값싸고 빠르게 제조하면서, 제조공정 시 발생하는 각종 결함을 제거하여, 최종 제품의 성능도 더욱 향상시킬 수 있을 것이다. 예를 든다면 현재 매우 어렵게 제작되고 있는 대형 민간 항공기의 꼬리 날개를 X-ray 상온 경화형 매트릭스시스템을 개발 적용하여 제조한다면, 상기 시스템은 약 600mm를 residual thermal stress가 전혀 없는 상황에서 단번에 경화시킬 수 있기 때문에, 향후 생기는 크랙에 의한 기체 결함을 사전에 봉쇄할 수 있으며, 그 제조비용을 기존 제조가격의 약 1% 정도로 줄일 수 있을 것이다.

그리고 열가소성 수지의 피할 수 없는 특성으로 여겨지고 있던, shrinkage during cure 문제를 극복할 수 있는 새로운 열경화성 고내열 매트릭스 시스템의 개발이 점차 가시화되고 있다.

또한 앞으로는 환경 공해를 유발하지 않은 범위 내에서 모든 산업의 발전이 이루어져야 하므로, 이에 맞추어 공해를 유발하지 아니하는 원재료 제조공정의 개발, 개발 제조된 재료의 비공해 제품으로의 제조, 폐기된 제품의 주위 공해를 유발하지 아니하는 완벽한 처리 및 재순환의 문제 그리고, 이를 전반적으로 모니터링하는 기술의 개발 등 여러 가지 새로운 기술적인 도전이 필요할 전망이다. 그리하여 일부에서는 식물체 등의 지속적인 생산시 비공해성인 가용 물질을 바탕으로 한 매트릭스 수지 시스템과 보강섬유에 대한 연구가 점차 활기를 띠어가고 있다.

8. 21세기 이후의 전망

현재의 고분자 산업 자체는 1920년대와 1930년대 이후로 발달된 석유화학 공업에 기반을 두고 있다. 그러나 석유의 부존량은 한계가 있으므로 앞으로 약 15년 이후에는 지금처럼 자유로운 활용에 제약을 받을 것으로 전망된다. 따라서 일단은 좀더 가채량이 많은 oil-shell, 석탄 등을 활용하는 방안이 강구되어야 할 것이다. 그리고 종국적으로는 지구상에 가장 풍부한 실리콘계의 무기재료와 탄소계 재료와의 하이브리드 시스템의 개발 응용이 필요하게 될 것이다. 그 과정에서 기존의 기술을 좀 더 정교하게 하면서 물질 활용의 효율성을 증대시키는 기술의 개발이 21세기 초반

의 당면 과제로 대두될 것으로 전망된다.

9. 결 론

고분자 복합재료의 매트릭스 수지로는 현재 열경화성 수지가 그 주류를 이루고 있고, 열가소성 수지가 보조적인 역할을 하고 있다. 앞으로 21세기에는 지구상에 인구의 폭발적인 증가와 도시 집중화로 에너지, 주거, 통신, 교통에 있어서 대단한 변혁이 일어날 것으로 전망된다. 특히 시멘트 철근 콘크리트 구조물의 퇴조와 이의 대체는 어마어마한 변화를 초래하게 될 것이다. 따라서 21세기 초반은 다시 한번 고분자 복합재료 산업의 대도약 기회가 도래될 수도 있다.

또한 환경을 보존하는 기술개발 방향이 대체를 이룰 것이므로 기존 관념의 틀을 깨고, 이에 대한 새로운 대비가 필요하다.

참 고 문 헌

1. G. Champetier, "Histoire De Macromolecules", Academie Des Science, Paris, 1975.
2. A. Knop and L. A. Philato, "Phenolic Resins", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
3. G. Lubin, "Handbook of Composites", Van Nostrand Reinhold Company, p. 57, New York 1982.
4. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers", Plenum Press, New York, 1984.
5. R. G. Weatherhead, "FPR Technology", Applied Science Publishers, London, 1982.
6. R. W. Tess and G. W. Poehlein, "Applied Polymer Science", 2nd., ACS Symp. 285, American Chemical Society, 1985.
7. E. Baer and A. Moet, "Hiperformance Polymers", Oxford Univ., New York, 1988.
8. G. Prichard, "Developments in Reinforced Plastics-I: Resin Matrix Aspects", Applied Science Publishers, London, 1982.
9. A. M. Brandt and I. H. Marshall, "Brittle Matrix Composites", Elsevier Applied Science, London, 1986.
10. R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum, "High Performance Polymers: Their Origin and Development", Elsevier Science Publishing, New York, 1986.
11. J. Weiss and C. Bord, "Les Materiaux Composites", CPE Edition(Edition de l'Usine nouvelle), Paris, 1983.
12. A. Kelly, "Composite Materials", revised ed. Elsevier Science, New York, 1994.
13. R. A. Dickie, S. S. Labana, and R. S. Bauer, "Cross-Linked Polymers; Chemistry, Properties and Applications" American Chemical Soc., Washington DC, 1988.
14. S. A. Paipetis and G. C. Papanicolaou, "Engineering Applications of New Composites", Omega Scientific, London, 1988.
15. S. K. Bhattacharya, "Metal-Filled Polymers", Marcel Dekker, Inc., 1986, New York.
16. L. E. Nielsen and R. F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1994.
17. T. T. Serafini, "High Temperature Polymer Matrix Composites", Noyes Data Corp., Park Ridge, 1987.
18. J. I. Kroschwitz, "High Performance Polymers and Composites", Encyclopedia Reprint Series of Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
19. M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", 2nd ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1992.
20. ASM International, "Advanced Composites: The Latest Developments", 1988.
21. P. K. Mallic and S. Newman, "Composite Materials Technology(Processes and Properties)", Hansers Publishers, New York, 1990.
22. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 12, p.256, John Wiley & Sons, New York, 1988.
23. F. L. Matthews and R. D. Rawlings, "Composite Materials: Engineering and Science", Chapman & Hall, London, 1994.
24. J. A. Lee and D. L. Mykkanen, "Metal and Polymer Matrix Composites", Noyes Data Corp., Park Ridge, 1987.
25. A. B. Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications", Soc. of Manufacturing Engineers, Dearborn, 1989.
26. J. M. Margolis, "Advanced Thermoset Composites (Industrial and Commercial Applications)", Van Nostrand Reinhold, New York, 1986.
27. J. G. Morley, "High Performance Fibre Composites", Academic Press, London, 1987.
28. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", VCH Publishers Inc., New York, 1990.
29. D. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites: A Handbook", VanNostrand Reinhold, New York, 1991.
30. S. S. Labana, "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", Academic Press, Inc., New York, 1977.
31. J. M. Vergnaud and J. Bouzon, "Cure of Thermosetting Resins(modelling and Experiments)", Springer

- Verlag, London, 1991.
32. D. Feldman, "Polymeric Building Materials", Elsevier Applied Sci., New York, 1989.
33. R. E. Shalin, "Polymer Matrix Composites", Chapman & Hall, London, 1995.
34. NASA Langley Research Center, "Tough Composite Materials(Recent Developments)", Noyes Publications, Park Ridge, 1985.
35. C. K. Riew and A. J. Kinloch, "Toughend Plastics I", Advances in Chemistry Series 233, American Chemical Soc. Washington D. C., 1993.
36. C. K. Riew and J. K. Gillham, "Rubber-Modified Thermoset Resins", Advances in Chemistry Series 208, American Chemical Soc., Washington D.C., 1983.
37. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, "Polyimides", Consultants Bureau, New York, 1987.
38. K. L. Mittal, "Polyimides", Plenum Press, New York, 1984.
39. M. J. M. Abadie and B. Sillion, "Polyimides and other High-Temperature Polymers", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991.
40. G. C. Sih, A. Carpinteri, and G. Surace, "Advanced Technology for Design and Fabrication of Composite Materials and Structures", Kluwer Academic Publishers, London, 1994.
41. T. Fukuda, Z. Maekawa, and T. Fujii, "Fiber Composite Materials (Current Japanese Materials Research vol. 12)", Elsevier, Amsterdam, 1994.
42. K. K. Chawla, "Composite Materials", Springer-Verlag, New York, 1987.
43. D. V. Rosato, D. P. DiMattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites: A Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
44. J. L. Clarke, "Structural Design of Polymer Composites(Eurocomp Design Code and Handbook)", E & FN Spon, London, 1996.
45. NASA, "Composite Materials Handbook", 1996
46. M. Morton, "Rubber Technology", 3rd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
47. J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York, 1994.
48. L. L. Hench and J. K. West, "Chemical Processing of Advanced Materials", John Wiley and Sons, Inc., London, 1992.
49. 室山昌男, 山本良一, "複合材料", 동경대학출판회, 1984.
50. 宮入裕夫 등, "복합재료 사전", 朝倉書店, 1991.
51. 일본고분자학회편, "고성능 고분자계 복합재료", 丸善주식회사, 1992.
52. 内田 盛也, "선단복합재료의 설계와 가공", 일본 공업조사회, 1989.
53. 일본 최신 복합재료.기술총람 편집위원회, "최신 복합재료·기술총람", 美巧사, 1990.
54. 神原 周, "자동차재료 핸드북(플라스틱 편)", Taisheisha, 1982.
55. 西野 建一, "SMC의 최신 응용기술과 시장전망", 中日사, 1990.
56. H. Kakiuchi, "Recent Development of Epoxy Resin Hardener", CMC, 1994.
57. T. Endo, "Development and Applications of New Reactive Monomers", CMC, 1993.
58. 한국기계연구원, "독일의 재료기술연구 및 개발", 1995.
59. 한국기계연구원, "미국의 첨단소재기술 연구 및 개발", 1997.
60. National Technical Information Service of USA, "Technology Vision 2020(The U. S. Chemical Industry)", Report, 1996.